

4300259 – Termostatística

Sétima Lista de Exercícios (Continuação): Distribuição de Boltzmann

Nesta lista de exercícios, iremos aplicar os conceitos relacionados à distribuição de Boltzmann revisitando o gás ideal diatômico e nos concentrando apenas no movimento vibracional (o movimento translacional foi discutido no início do curso, e o rotacional exigiria mais conhecimento sobre Mecânica Quântica). Nas situações propostas abaixo, considere um gás em equilíbrio, no qual uma das moléculas será vista como “sistema” e as demais moléculas como um “reservatório” à temperatura T . As moléculas serão tratadas como osciladores harmônicos unidimensionais com energia quantizada (1 molécula representada a 1 oscilador).

Q1) Quais das seguintes afirmações sobre o fator de Boltzmann, $e^{-U/k_B T}$, são verdadeiras?

- () O fator de Boltzmann é pequeno para grandes valores de U .
- () O fator de Boltzmann é pequeno para baixas temperaturas.
- () O fator de Boltzmann tende a zero no limite de altas temperaturas.
- () No caso de um oscilador, o estado de menor energia ($q = 0$) sempre é o estado de maior probabilidade, mesmo em altas temperaturas.

Q2) Considere o gás diatômico em duas temperaturas distintas, T_1 e T_2 . À temperatura T_1 , a probabilidade relativa entre o nível vibracional $q = 1$ e o nível vibracional $q = 0$ de uma molécula (sistema) é $P(U_1)/P(U_0) = 0.35$, onde U_0 e U_1 são as energias dos níveis $q = 0$ e $q = 1$. Sendo $\Delta U = U_1 - U_0$, é correto afirmar que:

- (A) $\Delta U \approx k_B T_1$
- (B) $\Delta U \ll k_B T_1$
- (C) $\Delta U \gg k_B T_1$

À temperatura T_2 , a probabilidade relativa torna-se $P(U_1)/P(U_0) = 8 \times 10^{-5}$. É correto afirmar que:

- (D) $\Delta U \approx k_B T_2$
- (E) $\Delta U \ll k_B T_2$
- (F) $\Delta U \gg k_B T_2$

P1) Considere o gás ideal diatômico monóxido de carbono (CO), cujo quantum de energia vibracional é $\hbar\omega_0 = 4.310 \times 10^{-20}$ J. De acordo com a discussão realizada nas aulas 26 e 27, a energia vibracional média da molécula (oscilador) será:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{q=0}^{\infty} u_q e^{-u_q/k_B T} = [1 - e^{-\hbar\omega_0/k_B T}] \sum_{q=0}^{\infty} q \hbar\omega_0 e^{-q\hbar\omega_0/k_B T}.$$

A soma acima pode ser realizada analiticamente, sendo o resultado

$$\langle u \rangle = \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1}.$$

Dessa forma, a energia interna (vibracional) de um gás contendo N moléculas será

$$U(T) = N \langle u \rangle = N \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1}.$$

(a) Utilizando a definição de calor específico por átomo a volume constante (C_V), mostre que

$$C_V = \frac{(\hbar\omega_0)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{[e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1]^2}.$$

(b) Preencha a tabela abaixo, calculando C_V para o monóxido de carbono em diferentes temperaturas. Utilize $k_B = 1.3806 \times 10^{-23}$ J/K e o quantum de energia informado acima.

T (K)	C_V (J/K)
100	
300	
500	
1000	
3000	

(c) Revisite a curva do calor específico em função da temperatura para gases diatômicos e compare com os resultados da tabela acima (lembre-se que apenas a contribuição vibracional é levada em conta na tabela, sendo desprezadas as contribuições translacional e rotacional). Compare também com a previsão do Teorema de Equipartição para um oscilador, $C_V = k_B$.

(d) Preencha a tabela abaixo com as probabilidades $P(u_0)$, $P(u_1)$ e $P(u_2)$ dos estados $q = 0, 1, 2$ da molécula. Procure relacionar as respostas dos itens (b), (c) e (d).

T (K)	$P(u_0)$	$P(u_1)$	$P(u_2)$
100			
300			
500			
1000			
3000			

Respostas:

Q1) V, V, F, V

Q2) (A) e (F)

P1) (b)

T (K)	C_V (J/K)
100	3.723×10^{-34}
300	4.522×10^{-26}
500	1.050×10^{-24}
1000	6.490×10^{-24}
3000	1.262×10^{-23}

(c)

T (K)	$P(u_0)$	$P(u_1)$	$P(u_2)$
100	1.000	2.767×10^{-14}	7.658×10^{-28}
300	1.000	3.024×10^{-05}	9.149×10^{-10}
500	0.998	1.939×10^{-03}	3.767×10^{-06}
1000	0.956	4.213×10^{-02}	1.857×10^{-03}
3000	0.647	2.285×10^{-01}	8.070×10^{-02}